

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭61-204221

⑪ Int. Cl.

C 08 G 59/44

識別記号

庁内整理番号

6946-4J

⑬ 公開 昭和61年(1986)9月10日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 熱硬化性樹脂組成物

⑮ 特 願 昭60-45268

⑯ 出 願 昭60(1985)3月7日

⑰ 発 明 者 西 沢 廣 日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内  
 ⑱ 発 明 者 向 山 吉 之 日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内  
 ⑲ 出 願 人 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号  
 ⑳ 代 理 人 弁理士 若林 邦彦

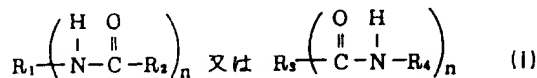
## 明 細 書

## 1. 発明の名称

熱硬化性樹脂組成物

## 2. 特許請求の範囲

1. エポキシ樹脂(I), 式(I)で示されるアミドオリゴマー化合物(II)及び必要に応じて硬化触媒(III)を含有し、(II)/(I)を当量比で0.01~1.0としてなる熱硬化性樹脂組成物。



(但し、式中R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>は脂肪族、脂環族、複素環族又は芳香族基であつてR<sub>1</sub>, R<sub>3</sub>はn価、R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub>は1価であり、nは2~10の整数を表わす。)

2. エポキシ樹脂(I)がビスフェノールA型エポキシ樹脂である特許請求の範囲第1項記載の熱硬化性樹脂組成物。

3. 式(I)で示されるアミドオリゴマー化合物が式(I)のR<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>が芳香族基である芳香

族アミドオリゴマー化合物である特許請求の範囲第1項又は第2項記載の熱硬化性樹脂組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は熱硬化性樹脂組成物に関する。

(従来の技術)

エポキシ樹脂が特定のポリアミド樹脂によつて熱硬化することはL. I. Komarova らの論文、ジャーナル・オブ・ポリマー・サイエンス、ポリマー・レターズ・エディション(Journal of Polymer Science, Polymer Letters Edition)14(3), 179(1976)に記載されている。

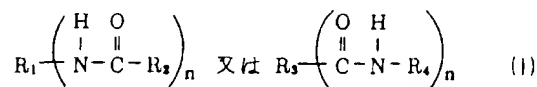
(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、ポリアミド樹脂は分子量が大きいエポキシ樹脂との相溶性が充分でない。

本発明者らはポリアミド樹脂に比べてエポキシ樹脂との相溶性にすぐれたアミドオリゴマー化合物が実用的な硬化条件下でエポキシ樹脂を硬化させることを見出した。

(問題点を解決するための手段)

本発明はエポキシ樹脂(I), 式(I)で示されるアミドオリゴマー化合物(II)及び必要に応じて硬化触媒(III)を含有し, (II)/(I)を当量比で0.01~1.0としてなる熱硬化性樹脂組成物に関する。



(但し, 式中 $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ 及び $R_4$ は脂肪族, 脂環族, 複素環族又は芳香族基であつて $R_1$ ,  $R_3$ は $n$ 価,  $R_2$ ,  $R_4$ は1価であり,  $n$ は2~10の整数を表わす。)

本発明に使用されるエポキシ樹脂にはとくに制限はない。例えばアラルダイトGY250, 260, 280, CY221, 230, CT200(以上チバガイギー社製, 商品名), エピコート815, 828, 1001, 1004, 1007(以上シエル化学社製, 商品名)アデカレジエP-4100, 4900, 4340(以上旭電化社製, 商品名), エピクロン840, 850, 855, 857, 860,

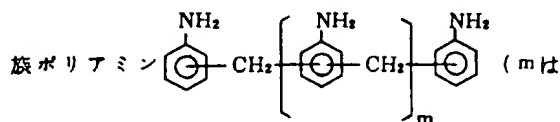
社製, 商品名), アラルダイト8011(チバガイギー社製, 商品名), ESB-340, ESB-400, ESB-500(以上住友化学社製, 商品名)等のブロム化エポキシ樹脂などが用いられる。

経済性を考慮するとビスフェノールA型エポキシ樹脂が好ましい。

本発明に使用される上記の式(I)で示されるアミドオリゴマー化合物は既に公知の合成法で得られる。例えば式(I)において $R_2$ が $m$ -フェニレン基,  $R_4$ がフェニル基 $n=2$ であるアミドオリゴマー化合物はイソフタルイクロライドとアニリンとの脱塩酸反応, イソフタル酸又はそのアルキルエステルとアニリンとの脱水又は脱アルコール反応, イソフタル酸とフェニルイソシアネートとの脱炭酸反応などによつて得られる。

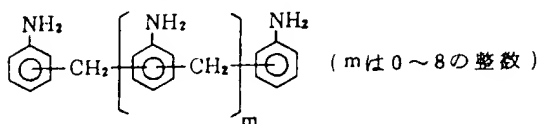
硬化物の耐熱性を考慮すると $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ 及び $R_4$ が芳香族基である芳香族アミドオリゴマー化合物が特に好ましい。このような芳香族アミドオリゴマー化合物は, 例えば芳香族ポリアミンと芳香

族モノカルボン酸又はその酸クロライドとから得られる。芳香族ポリアミンとしては, 例えばメタ-又はパラ-フェニレンジアミン, 2,4-又は2,6-ジアミノトルエン, 4,4'-ジアミノジフェニルプロパン, 4,4'-ジアミノジフェニルエタン, 4,4'-ジアミノジフェニルメタン, 4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド, 4,4'-又は3,3'-ジアミノジフェニルスルフォン, 4,4'-ジアミノジフェニルエーテル, 4,4'-ジアミノビスフェニル, 4,4'-ビスアミノベンゾフェノン, ベンゾグアニジン, ビス[4-(3-又は4-アミノフェノキシ)フェニル]スルフォン, 2,2'-ビス[4-(3-又は4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン等の芳香族ジアミン, 1,2,4-トリアミノベンゼン等の芳香族トリアミン, 1,2,4,5-テトラアミノベンゼン, 3,3'-ジアミノベンジジン等の芳香族テトラアミン, 下配の一般式で表わされる芳香



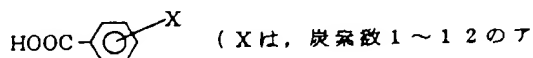
0～8の整数)などが用いられる。

耐熱性、コスト面等を考慮すると、2,4-又は2,6-ジアニソトルエン、4,4'-ジアニソジフェニルメタン、4,4'-ジアニソジフェニルエーテル、4,4'-ジアニソジフェニルスルホン、2,2-ビス[4-(3-又は4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、メタフェニレンジアミン又は下記的一般式で表わされるポリアミン



が好ましい。

芳香族モノカルボン酸又はその酸クロライドとしては、例えば下記的一般式で表わされる芳香族モノカルボン酸



又はこれらの酸クロライドが用いられる。

アルキル基、炭素数1～12のアルコキシル基、ニトロ基、Cl、Br又はFを表わす。)

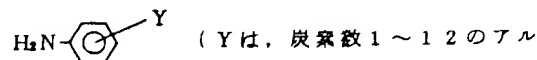
また、芳香族アミドオリゴマー化合物は芳香族ポリイソシアネートと芳香族モノカルボン酸、芳香族ポリカルボン酸と芳香族モノイソシアネートとから得られる。芳香族ポリイソシアネートと芳香族モノイソシアネートとしては、例えば上記した芳香族ポリアミン又は芳香族モノアミンをホスゲン、塩化チオニルなどでそのアミノ基をイソシアネート基に転換した芳香族ポリイソシアネート又は芳香族モノイソシアネート又は芳香族ポリイソシアネートの三官能化反応によつて得られるイソシアヌレート環含有ポリイソシアネートなどが用いられる。芳香族モノカルボン酸と芳香族ポリカルボン酸は上記した芳香族モノカルボン酸と芳香族ジカルボン酸などが用いられる。

コスト面を考慮すると芳香族ポリイソシアネートとしてはトリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート又はこれらの三官能化反応によつて得られるイソシアヌレート環

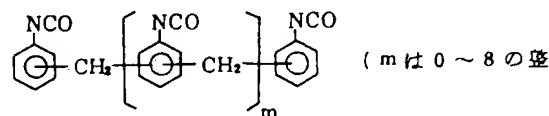
また、上記した芳香族アミドオリゴマーは、芳香族ポリカルボン酸又はその酸クロライドと芳香族モノアミンとからも得られる。

芳香族ポリカルボン酸又はその酸クロライドとしては、例えばトリメリット酸、トリメシン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、2,5-, 2,6-又は3,6-ジカルボキシルトルエン、2,6-ジカルボキシナフタレン、3,3'-又は4,4'-ジカルボキシビフェニル、ビス(3-又は4-カルボキシフェニル)エーテル、ビス(3-又は4-カルボキシフェニル)ケトン、ビス(3-又は4-カルボキシフェニル)スルホン、ビス(3-又は4-カルボキシフェニル)メタン、ビス(3-又は4-カルボキシフェニル)ジメチルメタン、ビロメリット酸又はこれらの酸クロライドなどが用いられる。

芳香族モノアミンとしては例えば下記的一般式で表わされるモノアミンが用いられる。



含有ポリイソシアネート、下記的一般式で表わされる芳香族ポリイソシアネート



が好ましく用いられる。

本発明における式(I)で示されるアミドオリゴマー化合物は数種の化合物の混合物として用いてもよい。

エポキシ樹脂(II)と上記のアミドオリゴマー化合物(I)との使用割合は、(II)/(I)が当量比で0.01～1.0の範囲で用いられる。この値が0.01未満ではエポキシ樹脂の硬化が不十分となり、1.0を超えると好ましくない未反応のアミドオリゴマー化合物が多量に残存し易くなり、かつ2官能性のエポキシ樹脂の場合には硬化が不十分となる。好ましくは0.1～0.6の範囲とされる。

必要に応じて用いられる硬化触媒としては、例えばトリメチルアミン、トリエチルアミン、トリエチレンジアミン、N,N-ジエチルアニリン、

N, N-ジメチルアニリン, トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール, N-メチルモルホリン, N-エチルモルホリン, 1,8-ジアザ-ビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7(又はこの有機酸塩)等の三級アミン類, セチルトリメチルアンモニウムブロマイド, ドデシルトリメチルアンモニウムアイオダイト, ベンジルジメチルテトラデシルアンモニウムアセテート等の第四級アンモニウム塩, 2-メチルイミダゾール, 2-エチルイミダゾール, 2-メチル-4-エチルイミダゾール, 1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール, 1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール, 2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール, 2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール, 1-アジン-2-メチルイミダゾール等のイミダゾール化合物などが用いられる。この使用量はエポキシ樹脂に対して0.1~1.0重量%, 好ましくは0.5~5重量%の範囲で用いられる。とくに, 三級アミン類及びイミダゾール化合物が好ましい。

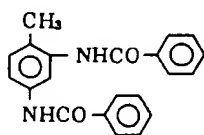
本発明によつて, 相溶性と熱硬化性にすぐれた熱硬化性樹脂組成物が提供される。

#### (実施例)

以下, 本発明を比較例, 実施例で具体的に説明する。

#### 実施例1~3

ビスフェノールA型エポキシ樹脂エビコート828(シエル化学社製, 商品名), 下式のアミドオリゴマー化合物(以下, TDBAと略す)及び硬化触媒として2PZ-CN(四国化成社製, 1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール)を表1の配合で調製して熱硬化性樹脂組成物を得た。



この熱硬化性樹脂組成物を200℃で10時間, 加熱して得た均一な硬化物のゲル化の有無をアセトンに対する溶解性で調べた結果を表1に合わせ

本発明になる熱硬化性樹脂組成物は, 実用的な硬化条件下例えば150℃で3~20時間, 200℃で1~20時間で十分に硬化反応が進行し, 有用な硬化物となる。

本発明になる熱硬化性樹脂組成物は必要に応じて, 充てん剤, ガラス繊維, 炭素繊維等の強化材などを含んでもよい。

充てん剤としては, 例えば溶融石英粉末, ヒューズレックスRD-8(以上, 龍森社製商品名), ガラス繊維としては, 例えばFESS-005, FESS-010, FESS-015(以上, 富士ファイバークラス社製商品名), 炭素繊維としては, 例えばT300, T500(以上, 東レ社商品名)を0.1mm~1mm程度に切断したものなどが使用される。

本発明になる熱硬化性樹脂組成物は, シート, 積層材料, モールド品, 接着剤, 複合材料, 封止材料, 注型材料, 粉体塗料などの広範囲な用途に適用することができる。

#### (発明の効果)

て示した。アセトンに対する溶解性については, 微粉末化した硬化物をアセトンに浸漬し, 煮沸2時間後に硬化物が完全に溶解した場合をゲル化せず, 硬化物がほとんど溶解しない場合をゲル化と判定した。

表1 配合及び硬化物の特性

	実施例1	実施例2	実施例3
エビコート828(I)	7.60g	7.60g	8.55g
TDBA (II)	3.30g	1.65g	0.825g
2PZ-CN	0.076g	0.076g	0.0855g
(II)/(I)(当量比)	1.00	0.50	0.25
硬化物のゲル化の有無	ゲル化	ゲル化	ゲル化

また, 実施例1の熱硬化性樹脂組成物の熱板(JISC2104のゲルタイム測定機)上, 200℃で測定したゲル化時間は8分15秒であり, 硬化物のガラス転移温度(T<sub>g</sub>)は123℃であつた。T<sub>g</sub>はパーキンエルマー社製「TMS-1型」熱物理試験機を用い, 荷重5gf, 昇温速度10℃/分, イツクスパンション法で測定した。

アミドオリゴマー化合物(TDBA)は次のようにして製造した。

温度計、かきまぜ機、窒素導入管をつけた四つ口フラスコに2,4-トリレンジアミン12g(0.098モル)、ジメチルベンジルアミン19.9g(0.147モル)及びクロロホルムをかくはんしながら入れた。窒素ガスを通して、あらかじめ調製したベンゾイルクロライド15.2g(0.108モル)をクロロホルム100gに溶解した混合液を滴下ポートから室温下に20分で滴下した。次いで50℃に昇温し、同温度で3時間反応を続けた。室温に冷却後、沈殿物をろ取り、これを希塩酸水溶液、次いで水で十分に洗浄した後、減圧下80℃で7時間乾燥して、TDBAの白色結晶を得た。この白色結晶の融点は218～222℃であつた。

#### 実施例4～5

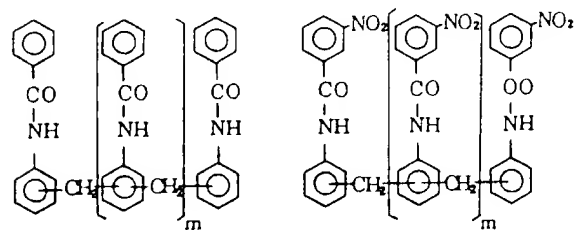
ビスフェノールA型エポキシ樹脂エビコート828, MDA-150(ポリアミン, 三井東圧ファインケミカル社商品名)とベンゾイルクロラ

イド(当量), ジメチルアニリン18.2g(0.15当量)及びクロロホルム150gをかくはんしながら入れた。窒素ガスを通して、あらかじめ調製したベンゾイルクロライド15.5g(0.11当量)をクロロホルム100gに溶解した混合液を滴下ポートで、室温、20分で滴下した。次いで50℃に昇温し、同温度で3時間反応を続けた。室温に冷却後、沈殿物をろ取り、これを希塩酸水溶液/メタノール=2/1(重量比)の混合液、次いで水/メタノール=2/1(重量比)の混合液で十分に洗浄した。更に、水/アセトン/メタノール=2/1/1(重量比)の混合液で1時間煮沸洗浄した。室温に冷却後、沈殿物をろ取り、減圧下、80℃で7時間乾燥して、MRBAの白色結晶を得た。

アミドオリゴマー化合物(MNBA)は次のようにして製造した。

成 分	グラム	当 量 比
MDA-150	7.4	0.073
m-ニトロベンゾイルクロライド	15.0	0.0809

イドの脱塩酸反応で合成した融点214～229℃の下式のアミドオリゴマー化合物(以下, MRBAと略す), MDA-150とm-ニトロベンゾイルクロライドの脱塩酸反応で合成した融点245～261℃の下式のアミドオリゴマー化合物(以下, MNBAと略す)及び硬化触媒として2PZ-CNを表2の配合で調製して熱硬化性樹脂組成物を得た。



MRBA (m=0～8) MNBA (m=0～8)

アミドオリゴマー化合物(MRBA)は次のようにして製造した。

温度計、かきまぜ機、窒素導入管をつけた四つ口フラスコにMDA-150(ポリアミン, 三井東圧ファインケミカル社商品名)10.1g(0.1

ジメチルアニリン 13.3 0.110  
クロロホルム 250

上記成分を用いた以外は上記したアミドオリゴマー化合物MRBAの合成と全く同様の装置、操作で行ない、MNBAの黄色粉末を得た。

この熱硬化性樹脂組成物の熱板(JIS C 2104のゲルタイム測定機)上、200℃でのゲル化時間と200℃で10時間加熱して得た均一な硬化物のTg(実施例1と同様にして測定)及びゲル化の有無をアセトンに対する溶解性で調べた結果を表2に合わせて示した。

表2 配合及び硬化物の特性

	実施例4	実施例5
エビコート 828 (I)	7.6 g	7.6 g
MRBA (II)	4.1 g	2.05 g
MNBA (II)	—	2.5 g
2PZ - CN	0.076 g	0.076 g
(II) / (I) (当量比)	1.0	1.0
熱板上、200℃のゲル化時間	4分17秒	2分40秒
Tg	133℃	128℃
硬化物のゲル化の有無	ゲル化	ゲル化

## 比較例 1

## (1) 粒子状の高分子量ポリアミド樹脂の合成に用いる分散安定剤の合成

温度計、かきまぜ機、球管冷却器をつけた四つ口フラスコに、ISOPAR-H（エッソスタンダード石油社製脂肪族炭素化水素、商品名）152 g を入れ、120℃に昇温した。窒素ガスを通して、あらかじめ調製したラウリルメタクリレート183 g、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル17 g、過酸化ベンゾイルペースト（過酸化ベンゾイルの含分50重量パーセント）10 gの混合物をかくはんしながら2時間かけて滴下した。引き続き140℃に昇温し、同温度で4時間反応させた。この分散安定剤溶液は170℃で30分間焼付けした時の不揮発分が50.5重量パーセントであり、分散安定剤の数平均分子量は14,000であつた。

## (2) 粒子状の高分子量ポリアミド樹脂の合成

温度計、かきまぜ機、球管冷却器をつけた四つ口フラスコに窒素ガスを通して、4,4'-ジフ

エニルメタンジイソシアネート78.1 g、(1)で得た分散安定剤溶液（不揮発分50.5重量パーセント）38 g、ISOPAR-H（エッソスタンダード石油社製脂肪族炭素化水素、商品名）150 g、N-メチルピロリドン56.6 gを入れ、かくはんしながら100℃に昇温した。イソフタル酸51.9 gを添加し、100℃で1時間、115℃で1時間、125℃で2時間、さらに140℃に昇温して2時間反応を進めた。連続相のISOPAR-H中に分散した淡黄色の粒子状の高分子量ポリアミド樹脂を得たので、これを戸過によつて回収し、熱アセトンで洗浄したのち、減圧下、60℃で5時間乾燥させた。この粒子状の高分子量ポリアミド樹脂の主粒子径は10~200 μm、重量平均分子量は19,000（ポリステレン換算値）、赤外吸収スペクトルには、1650 cm<sup>-1</sup>、1540 cm<sup>-1</sup>にアミド結合の吸収が認められた。

## (3) 樹脂組成物の調製

ビスフェノールA型エポキシ樹脂エビコート828を7.6 g 上記(2)で合成した粒子状の高分子

量ポリアミド樹脂13.1 g及び2PZ-CN 0.076 gを配合（エポキシ基／アミド基＝当量）して樹脂組成物を得た。この樹脂組成物を熱板（JISC 2104のゲルタイム測定機）上、200℃でかくはんしたが、エビコート828とポリアミド樹脂は相溶せず、均一な硬化物は得られなかつた。

以上から本発明になる熱硬化性樹脂組成物は、比較例では達成できない相溶性と熱硬化性を示しており、実用的な硬化条件下で有用な硬化物が得られることが示される。

代理人 弁理士 若 林 邦 彦





firmtime@phmlb.com

01/07/03 09:07 PM

To: KELL7182@morganlewis.com

cc:

Subject: Time Transfer Results

\*\*\*\*\* FEE GENERATOR TOTALS \*\*\*\*\*

TRANSFER DATE: 01/07/2003

FEE GENERATOR (13950): BIRD DONALD J.

RECORDS REJECTED:0                      HOURS REJECTED:0.00

RECORDS ACCEPTED:8                      HOURS ACCEPTED:20.20

TOTAL RECORDS :8                      TOTAL HOURS :20.20

\*\*\*\*\*

Please compare the Fee Generator's total HOURS TRANSFERRED to the total hours that you closed on the prior business day for this Fee Generator. If these totals do not equal, call the Help Desk immediately.

In addition, if you do not receive an e-mail the day after you closed time, and that time was entered prior to 4:00 p.m., please contact the HELPDESK.

\*\*\*\*\*